

STATE INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE OF THE P.R.C.

[HOME](#) [ABOUT SIPPO](#) [NEWS](#) [LAW & POLICY](#) [SPECIAL TOPIC](#) [CHINA IP NEWS](#)

[">>>\[Patent Search\]](#)

Title: Polymerization of fluoromonomers

Application Number:	00807843	Application Date:	2000.05.19			
Publication Number:	1351616	Publication Date:	2002.05.29			
Approval Pub. Date:	2004.03.24	Granted Pub. Date:	2004.03.24			
International Classification:	C08F14/18					
Applicant(s) Name:	E. I. Du Pont De Nemours and Co.					
Address:						
Inventor(s) Name:	R. A. Morgan; C. W. Jones; J. Hirvnak					
Attorney & Agent:	liu yuanjin					
Abstract						
Aqueous dispersion polymerization of fluoromonomers is improved by using a combination of fluorosurfactants, one of which is a perfluoropolyether carboxylic acid or salt.						

[Close](#)

Copyright © 2007 SIPPO. All Rights Reserved

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00807843.2

[43] 公开日 2002 年 5 月 29 日

[11] 公开号 CN 1351616A

[22] 申请日 2000.5.19 [21] 申请号 00807843.2

[30] 优先权

[32] 1999.5.20 [33] US [31] 60/135,074

[86] 国际申请 PCT/US00/14009 2000.5.19

[87] 国际公布 WO00/71590 英 2000.11.30

[85] 进入国家阶段日期 2001.11.20

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 R·A·莫甘 C·W·琼斯  
J·希尔夫纳克 T·特雷特

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 姜建成

权利要求书 3 页 说明书 28 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 氟单体的聚合

[57] 摘要

通过使用一种组合的含氟表面活性剂来改善氟单体的水分散体聚合方法，所述组合的含氟表面活性剂中有一种是全氟聚醚羧酸或其盐。

ISSN 1 0 0 8 - 4 2 7 4

# 权利要求书

1. 一种工艺，包含使至少一种氟化单体在一种含有引发剂和分散剂的水介质中聚合以得到一种氟聚合物微粒水分散体，其中，所述分散剂是至少两种氟表面活性剂的组合，所述氟表面活性剂中至少一种是全氟聚醚羧酸或其盐，且所述氟表面活性剂中至少一种是氟烷基羧酸或磺酸或其盐，或氟烷氧基芳基磺基磺酸或其盐。  
5
2. 权利要求 1 的工艺，其中，所述全氟聚醚羧酸或其盐是以少量存在于所述分散剂中的。
3. 权利要求 2 的工艺，其中，所述数量不大于所述分散剂的约 25%  
10 重量。
4. 权利要求 3 的工艺，其中，所述数量是所述分散剂的 0.5%~15%  
重量。
5. 权利要求 1 的工艺，其中，所述全氟聚醚羧酸或盐中隔离醚氧的至少一个氟碳基团有 2 或 3 个碳原子。
6. 权利要求 5 的工艺，其中，所述隔离醚氧的氟碳基团中至少 50%  
15 有 3 个碳原子。
7. 权利要求 1 的工艺，其中，所述氟烷基羧酸或其盐是全氟烷基羧酸或其盐。
8. 权利要求 1 的工艺，其中，所述氟烷基磺酸或其盐是全氟烷基乙磺酸或其盐。  
20
9. 权利要求 1 的工艺，其中，所述至少一种氟单体选自有 2~6 个碳原子的全氟烯烃和有式  $CY_2 = CYOR$  或  $CY_2 = CYOR'OR$  的氟乙烯基醚，式中，Y 是 H 或 F，且 -R 和 -R' - 独立地是完全氟化或部分氟化的、含有 1~8 个碳原子的烷基基团和亚烷基基团。  
25
10. 权利要求 1 的工艺，其中有官能性单体存在。
11. 权利要求 9 的工艺，其中，所述全氟烯烃是四氟乙烯和六氟丙烯，而所述氟乙烯基醚是全氟（烷基·乙烯基醚），其中所述烷基有 1~3 个碳原子。
12. 权利要求 1 的工艺，其中，所述氟聚合物是四氟乙烯聚合物。  
30
13. 权利要求 12 的工艺，其中，所述四氟乙烯聚合物是聚四氟乙烯、改性聚四氟乙烯、或者包含四氟乙烯和至少一种选自六氟丙烯、

全氟（甲基·乙烯基醚）、全氟（乙基·乙烯基醚）和全氟（丙基·乙烯基醚）的共聚单体的共聚物。

14. 权利要求 1 的工艺，其中，所述氟聚合物是塑料的。

15. 权利要求 1 的工艺，其中，所述氟聚合物是弹性体的。

16. 一种工艺，包含使四氟乙烯和任选地至少一种氟化单体在一种含有引发剂和分散剂的水介质中聚合以得到一种氟聚合物微粒分散体，其中，所述分散剂是至少两种氟表面活性剂的组合，所述氟表面活性剂中至少一种是全氟聚醚羧酸或其盐，且所述氟表面活性剂中至少一种是氟烷基羧酸或磷酸或其盐，或氟烷氧基芳基磷基磷酸或其盐，其中，所述至少一种氟化单体不大于所聚合的总单体的 0.3%（摩尔），且其中所述微粒中有一些的长度/直径比为至少 3。

17. 权利要求 16 的工艺，其中，所述微粒的至少 25% 的长度/直径比为至少 3。

18. 权利要求 16 的工艺，其中，所述氟聚合物的分子量为至少 15  $\times 10^6$ 。

19. 一种工艺，包含使四氟乙烯和任选地至少一种氟化单体在一种含有引发剂和分散剂的水介质中聚合以得到一种氟聚合物微粒分散体，其中，所述分散剂是至少两种氟表面活性剂的组合，所述氟表面活性剂中至少一种是全氟聚醚羧酸或其盐，且所述氟表面活性剂中至少一种是氟烷基羧酸或磷酸或其盐，或氟烷氧基芳基磷基磷酸或其盐，其中，所述至少一种氟化单体不大于所聚合的总单体的 0.3%（摩尔），且其中，所述微粒中那些星球形的或其长度/直径比小于 3 的微粒的最大尺寸平均不大于 120 nm。

20. 一种分散体，包含在一种含有氟表面活性剂的水介质中的实质上球形的氟聚合物微粒，所述分散体含有以分散体总重量为基准的至少 20%（重量）固体，所述微粒的平均直径不大于 150 nm，且其中所述氟表面活性剂的浓度低于所述氟表面活性剂以所述分散体中水的重量为基准的临界胶束浓度。

21. 一种分散体，包含在一种含有氟表面活性剂的水介质中的实质上棒状的氟聚合物微粒，其中所述氟表面活性剂的浓度低于所述氟表面活性剂以所述分散体中水的重量为基准的临界胶束浓度。

22. 一种分散体，包含在一种水介质中的氟聚合物微粒，其中，所述氟聚合物微粒的数均分子量为至少约  $1 \times 10^6$ ，且所述微粒中至少约 20% 有大于 3 的长度/直径比。
23. 权利要求 22 的分散体，其中，所述氟聚合物微粒的至少约 40%  
5 有大于 3 的长度/直径比。
24. 权利要求 22 的分散体，其中，所述氟聚合物微粒的至少约 75%  
有大于 3 的长度/直径比。
25. 权利要求 22 的分散体，其中，所述氟聚合物微粒的至少约 90%  
有大于 3 的长度/直径比。
- 10 26. 权利要求 22 的分散体，其中，所述氟聚合物微粒的基本上由  
四氟乙烯均聚物，或四氟乙烯与不多于 0.3%（摩尔）其它氟单体的共  
聚物组合。

## 说 明 书

## 氟单体的聚合

发明领域

5 本发明属于氟化单体聚合工艺，尤其水分散体聚合工艺的领域。

发明背景

水介质中氟化单体（氟单体）聚合的分散工艺是众所周知的。这样的工艺采用一种表面活性剂即分散剂，以提供稳定性和使该聚合能进行到商业上可接受的固体浓度。

10 分散聚合工艺中已经使用的分散剂包括含有氟烷基基团的分散剂，例如 Berry 在美国专利 No. 2, 559, 752 中公开的全氟烷基羧酸和盐； Khan & Morgan 在美国专利 No. 4, 380, 618 中、 Blaise & Grimaud 在美国专利 No. 4, 025, 709 中和 Baker & Zipfel 在美国专利 No. 5, 688, 884 与 No. 5, 789, 508 中公开的全氟烷基乙磺酸和盐； Morgan 在美国专利  
15 No. 4, 621, 116 中公开的全氟烷氧基苯磺酸和盐； Feiring 等人在美国专利 No. 5, 763, 552 中公开的部分氟化羧酸和盐；以及 Garrison 在美国专利 3, 271, 341 中、 Giannetti & Viscan 美国专利 No. 4, 864, 006 中和 Abusleme & Maccone 欧洲专利申请公开 0, 625, 526 中公开的全氟聚醚羧酸和盐。分散聚合中之所以选自不同的分散剂，是由于它们对  
20 反应速度、所分散的氟聚合物粒度、分散体稳定性、颜色等有影响。美国专利 3, 271, 341 的实施例揭示，全氟聚醚羧酸/盐的使用得到了粒度在 152~299 nm 范围内的聚四氟乙烯分散体。

25 已经有人向分散聚合中添加了有中性端基的全氟聚醚，如同诸如在以上提到的美国专利 No. 4, 864, 006 中和 Giannetti 等人在美国专利 No. 4, 789, 717 中公开的那样。

Mayer 在美国专利 5, 563, 213 中公开了数均粒度至多 50 nm 的四氟乙烯（TFE）和氟烷基·全氟乙烯基醚的可溶体加工二元共聚物水分散体。Mayer 声称，氟化乳化剂是以略高于惯常的数量有利地添加的，而且实施例使用了以水添加量为基准 0.5%（重量）的乳化剂浓度。  
30 Mayer 指出，惯常用量以聚合液质量为基准是诸如 0.1~0.15%。Morgan 在 PCT 公开 WO 96/24625 中公开了一种使至少两种氟单体聚合的水基

工艺，其中使用的表面活性剂浓度是至少  $1.2 \times$  该表面活性剂的临界胶束浓度。所公开的工艺得到了小粒度的分散体。实施例 1 使用了以水添加量为基准 0.4% (重量) 的氟表面活性剂浓度 (一个高于临界胶束浓度的浓度)，得到平均粒度为 29 nm 的 TFE 与六氟丙烯 (HFP) 的共聚物的分散体。

以上提到的 Berry 的美国专利 No. 2, 559, 752 也公开了细长或带形聚四氟乙烯 (PTFE) 微粒的形成。实质上其聚合物微粒全部是细长带的实施例 III 使用了以水添加量为基准  $> 2\%$  (重量) 的氟表面活性剂浓度。Berry 没有描述他所生产的 PTFE 树脂的分子量。Folda 等人在欧洲专利申请公开 0248446 中公开了一种通过在氟表面活性剂以从该表面活性剂的临界胶束浓度直至其总溶解度这一范围内某一浓度的存在下生产 TFE 聚合物的各向异性液晶分散体的工艺。Folda 等人的各向异性分散体含有高比例的棒状微粒。Folda 为其棒状树脂报告的唯一分子量是 25,000。Seguchi 等人 (J. Polym. Sci., Polymer Phys. Ed., 12, 2567 - 2576 (1974)) 说，PTFE 乳液聚合中较高的表面活性剂水平能给出棒状微粒，但又说分子量会降低。据说，当该树脂分子量介于  $10^5 \sim 5.5 \times 10^5$  之间时得到棒状微粒，进而，当分子量高于  $10^6$  时得到颗粒状微粒。

改善的分散聚合工艺是人们所希望的。改善领域包括提高聚合速度、增强有相对低反应性的共聚用单体的结合、降低球形分散体粒度、产生棒状分散体微粒、和减少凝块形成，特别是在氟表面活性剂浓度降低时。

#### 发明概要

本发明提供一种工艺，包含至少一种氟化单体在一种含有引发剂和分散剂的水介质中聚合而得到氟聚合物微粒的水分散体，其中，所述分散剂是至少两种氟表面活性剂的组合，所述氟表面活性剂中至少一种是全氟聚醚羧酸或其盐，且所述氟表面活性剂中至少一种是氟烷基羧酸或磺酸或其盐，或者氟烷基芳基磺酸或其盐。

本发明进一步提供一种实质上球形氟聚合物微粒在一种含有氟表面活性剂的水介质中的分散体，所述分散体含有以分散体总重量为基准至少 20% (重量) 固体，所述微粒的平均直径不大于 150 nm，且其

中，以所述分散体中水的重量为基准，所述氟表面活性剂的浓度不大于 0.35%（重量）。

本发明还提供一种实质上棒状氟聚合物微粒在一种含有氟表面活性剂的水介质中的分散体，其中，以所述分散体中水的重量为基准，  
5 所述氟表面活性剂的浓度不大于 0.35%（重量）。

本发明还提供一种在水介质中包含氟聚合物微粒的分散体，其中，  
所述氟聚合物微粒的数均分子量为至少约  $1 \times 10^6$ 、较好至少约  $3 \times 10^6$ ，  
且所述微粒的至少约 20% 的长度与直径比大于 3。

#### 详细描述

10 已经发现，使用一种是多种氟表面活性剂的混合物的分散剂进行的氟单体的水分散聚合，当所存在的成分表面活性剂之一是一种全氟聚醚（PFPE）羧酸或其盐（“有羧基末端的 PFPE”）时，得到改善的结果。所存在的其它表面活性剂包括常用于分散聚合的氟表面活性剂，例如氟烷基羧酸或磺酸或其盐。改善包括增强共聚用单体并入共聚物中、提高聚合速度、产生棒状微粒、和/或降低分散体粒度。令人惊讶的是，PFPE 酸/盐可以是氟表面活性剂总量中的一小部分就能达到这样的效果，而且氟表面活性剂总浓度可以是低的。  
15

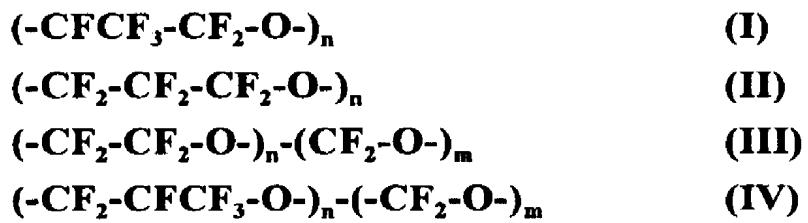
本发明的水分散聚合工艺是惯常的，所不同的是使用 PFPE 羧酸或其盐作为氟化单体聚合用分散剂的一种成分。该水介质中可以存在有机液体例如 1, 1, 2 - 三氟 - 1, 2, 2 - 三氟乙烷，但较好的是无溶剂水分散聚合。引发剂是水溶性的，而且以所存在水的重量为基准，其使用量一般是 2~500 ppm。此类引发剂的实例包括过硫酸铵、过硫酸钾、  
20 高锰酸钾/草酸、和过氧化二琥珀酸。该聚合可以进行如下：向该聚合反应器中加水、表面活性剂、单体、和任选地加链转移剂，搅拌该反应器的内容物，并将该反应器加热到所希望的聚合温度例如 25~110  
25 ℃，然后以所希望的速度添加引发剂以使该聚合开始和继续。可以向该反应器中添加额外的单体以补充所消耗的单体。该聚合期间也可以向该反应器中添加额外的表面活性剂。

有若干种替代手段用于调控聚合速度，这些手段也适用于本发明  
30 工艺。在引发剂注入且反应开始之后，通常添加额外的单体以保持所选择的压力。该单体可以以恒速添加，必要时改变搅拌器速度以提高

或降低聚合速度，从而保持恒定的总压力。替而代之，总压力和搅拌器速度均可保持恒定，必要时添加单体以保持恒定压力。第三种替代手段是以可变搅拌器速度但以稳步提高的单体进料速度分阶段进行聚合。另一种替代手段是使搅拌器速度保持恒定而通过控制单体进料速度来改变压力以维持所希望的反应速度。业内人士将认识到可以使用其它控制方案。

本发明分散聚合工艺中采用的氟表面活性剂混合物包括那些含有氟烷基和至多一个醚氧因而不是聚醚的氟表面活性剂。如果有醚氧存在，则该氧-碳键之一较好将该醚氧连接到该分子的一个不含氟片断上。这样的表面活性剂包括氟单体分散聚合中常用的那些。此类表面活性剂的实例包括有 6~20 个碳原子、较好 6~12 个碳原子的氟烷基较好全氟烷基羧酸及其盐，例如全氟辛酸铵和全氟壬酸铵（见 Berry 美国专利 2, 559, 752）。此类表面活性剂的另一些实例包括全氟烷基磺酸和全氟烷基乙磺酸及其盐，其中，该表面活性剂可以含有一种有 4~16 个碳原子且平均 6~12 个碳原子的全氟烷基的混合物（见 Khan & Morgan 的美国专利 4, 380, 618），或者可以含有以 6 个碳原子为主的全氟烷基（见 Baker & Zipfel 的美国专利 5, 688, 884 和 5, 789, 508）。此类表面活性剂的进一步实例包括全氟烷氧基苯磺酸及其盐，其中，该全氟烷氧基的全氟烷基成分有 4~12 个碳原子、较好 7~12 个碳原子（见 Morgan 的美国专利 4, 621, 116）。此类表面活性剂的进一步实例也包括有内亚甲基基团而且有式  $R_f(CH_2)_m-R'_fCOOM$  的部分氟化表面活性剂，式中， $m$  是 1~3， $R_f$  是含有 3~8 个碳原子的全氟烷基或全氟烷氧基， $R'_f$  是含有 1~4 个碳原子的线型或支化全氟亚烷基，M 是  $NH_4$ 、Li、Na、K、或 H（见 Feiring 等人美国专利 5, 763, 552）。较好，该不是聚醚的表面活性剂没有醚键。较好的此类表面活性剂包括全氟烷基羧酸及其盐和全氟烷基乙磺酸及其盐。虽然可以使用不止一种这样的表面活性剂，但通常只使用一种。

本发明中使用的全氟聚醚（有羧基末端的 PFPE）可以有任何一种链结构，其中，该分子主链上的氧原子可以被一些有 1~3 个碳原子的饱和氟碳基团隔开。该分子中可以存在不止一种类型的氟碳基团。代表性的结构是



5 这些结构是 Kasai 在 J. Appl. Polymer Sci. 57, 797 (1995) 中讨论的。如该文中所讨论的，这样的 PFPE 可以在一端或两端都有一个羧酸基团或其盐（“羧基”）。对于单羧基 PFPE 来说，该分子的另一端通常是全氟化的但可以含有一个氢或氯原子。本发明中可以使用的、在一端或两端都有羧基的 PFPE 有至少 2 个醚氧、更好至少 4 个醚氧、  
10 甚至更好至少 6 个醚氧。较好的是分隔醚氧的氟碳基团中至少一个、更好的是此类氟碳基团中至少两个有 2 或 3 个碳原子。甚至更好的是分隔醚氧的氟碳基团中至少 50% 有 2 或 3 个碳原子。此外，较好的是 PFPE 有总共至少 9 个碳原子。虽然可以使用不止一种在一端或两端都有羧基的 PFPE，但通常只使用一种这样的 PFPE。

15 本发明工艺中使用的总氟表面活性剂数量可以在已知范围内，这包括以上提到的 0.1~0.15% (重量) 的惯常用量。因此，以该聚合中使用的水量为基准，总表面活性剂数量可以是约 0.01% (重量)~约 10% (重量)、较好 0.05~3% (重量)、更好 0.05~0.35% (重量)。本发明聚合工艺中可以采用的表面活性剂浓度可以高于或低于该表面活性剂的临界胶束浓度 (c. m. c.)。不同表面活性剂的 c. m. c. 是不同的。例如，全氟辛酸铵的 c. m. c. 是约 14 g/L，而全氟烷基乙磺酸例如 Zonyl® TBS 或 Zonyl® 6,2-TBS 的 c. m. c. 是 1 g/L (在室温测定的 c. m. c. 值)。  
20

如同业内人士会认识到的，达到某一给定水平的分散体稳定性所需要的表面活性剂数量将随着要以恒定粒度制造的聚合物的数量增加。稳定性所需要的表面活性剂数量也随着所制造的恒定聚合物的粒径减小而增加，因为在这些条件下总表面积增大了。对于本发明工艺来说这是在一些情况下观察到的，与在有羧基末端的 PFPE 不存在时进行的类似工艺相比，本发明工艺一般产生较小的分散体微粒。在这样的情况下，如果总表面活性剂不增加，所得到的分散体在室温下就会不稳定并形成一种凝胶。令人惊讶的是，所得到的在室温下不稳定的分散体在聚合所使用的高温下似乎是稳定的，如同由该反应器中少  
25  
30

量凝块所判断的。“凝块”是聚合期间可以从水分散体中分离出来的非水润湿性聚合物。

虽然有羧基末端的 PFPE 可以大量存在于分散剂组合中，但这样的化合物是昂贵的。在总氟表面活性剂中，有羧基末端基的 PFPE 较好是以少量存在的，即少于总氟表面活性剂的一半（重量）。有羧基末端的 PFPE 数量，以总氟表面活性剂的重量为基准，更好的是不大于 20%（重量）、最好的是不大于 10%（重量）。一般地说，有羧基末端的 PFPE 的存在量以总氟表面活性剂的重量为基准是至少 0.25%（重量）、较好至少 0.5%（重量）。有羧基末端基的 PFPE 的使用量将取决于所希望的效应（即粒度）的水平。令人惊讶的是，有羧基末端的 PFPE 单独使用，例如在有至多一个醚键的氟表面活性剂（不是聚醚）不存在的情况下，与有至多一个醚键的氟表面活性剂单独使用相比，并没有产生改善的结果。即，使用至少两种氟表面活性剂的组合，且该氟表面活性剂中至少一种是全氟聚醚羧酸或其盐以及该氟表面活性剂中至少一种是氟烷基羧酸或磺酸或其盐或者氟烷基芳基磺酸或其盐，当与其中任意一种类型的表面活性剂单独使用相比时，能给该聚合工艺提供一种协同效应。

如本文中所使用的，“氟表面活性剂的组合”系指该“组合”的各成分在聚合期间存在于该反应器中。这些成分可以各自单独引进，包括在不同时间引进，而不需要在引进该反应器中之前物理地加以组合，尽管它们可以这样组合。该氟表面活性剂全部可以在聚合开始前添加到该反应器中，或者该添加可以在该反应器预加料与一次稍后添加之间、典型地在该微粒核化大部分已经发生之后分批进行。该 PFPE 的添加较好与预加料一起进行。

本发明工艺中可以聚合的氟化单体，即含有至少 35%（重量）氟的单体，包括有 2~10 个碳原子的氟烯烃、氟化间二氧杂环戊烯、和式  $CY_2 = CYOR$  或  $CY_2 = CYOR'OR$  的氟化乙烯醚，式中 Y 是 H 或 F，且 -R 和 -R' - 各自独立地是含有 1~8 个碳原子的完全氟化或部分氟化烷基和亚烷基基团。较好的 -R 基团含有 1~4 个碳原子而且较好是全氟化的。较好的 -R' - 基团含有 2~4 个碳原子且较好是全氟化的。较好的氟烯烃有 2~6 个碳原子而且包括 TFE、六氟丙烯（HFP）、氟

三氟乙烯 (CTFE)、氟乙烯、偏二氟乙烯 ( $\text{VF}_2$ )、三氟乙稀、六氟异丁烯、和全氟丁基乙稀。较好的环状氟化单体包括全氟 -2, 2- 二甲基 -1, 3- 二氧杂环戊烯 (PDD) 和全氟 -2- 亚甲基 -4- 甲基 -1, 3- 二氧杂环戊烯 (PMD)。

氟单体在该氟单体可以均聚时可以单独聚合而生成一种均聚物，也可以与一种或多种其它氟单体或者其它单体例如不是氟单体的烃类单体一起聚合而生成一种共聚物。如果要生成一种共聚物，则所选择的单体必须是能共聚的。能与氟单体的一些组合共聚的无氟单体包括丙烯和乙烯。氟聚合物中有用均聚物的实例包括聚四氟乙烯 (PTFE) 和聚偏二氟乙烯。此外，通常与均聚物 PTFE 归在一类的还有以如此少量含有除 TFE 外的氟单体的改性 PTFE 聚合物，以致该改性聚合物保留高分子量 PTFE 的非熔体加工特征。有用共聚物的实例包括 TFE 与 HFP 和/或全氟 (烷基 · 乙烯基醚) 例如 PPVE 或 PEVE 的共聚物，TFE 与 PMVE 的共聚物，TFE 与 PDD 的共聚物，和 TFE 或 CTFE 与乙烯的共聚物。进一步的实例包括偏二氟乙烯与 HFP、或与 HFP 和 TFE 的共聚物。如同以上所暗示的，共聚物可以含有除所提到的这些以外的其它单体。例如，TFE/乙烯共聚物，当它们包括会引进庞大侧基的其它单体例如 PFBE、HFP、PPVE 或 2- 三氟甲基 -3, 3, 3- 三氟 -1- 丙烯时，是十分有用的而且弹性体聚合物往往包括低浓度的从固化部位单体衍生的固化部位片断。

本发明的聚合物包括 TFE 和 CTFE 均聚物；与一种或多种以上所述其它氟单体聚合的 TFE 或 CTFE，使得所述氟单体占总聚合物的 < 1% (重量)；与 1~99% (重量) 的一种或多种其它氟单体、较好 1~50% (重量) 的一种或多种其它氟单体、更好 1~20% (重量) 的一种或多种其它氟单体、最好 1~10% (重量) 的一种或多种其它氟单体一起聚合的 TFE 或 CTFE。在所有情况下，重量 % 数值均指该聚合物中结合的共聚用单体数量。

较好的氟聚合物包括四氟乙烯 (TFE) 聚合物这一组。较好的 TFE 聚合物包括全氟聚合物，尤其 TFE 均聚物和 TFE 与一种或多种有 3~8 个碳原子的全氟烯烃尤其 HFP 和有含 1~5 个碳原子、尤其 1~3 个碳原子的烷基基团的全氟 (烷基 · 乙烯基醚) 的共聚物。

用本发明工艺制作的氟聚合物可以是塑料的或弹性体的。它们可以是无定形的或部分结晶的、可熔体加工的或非熔体加工性的。如本文中所使用的，“塑料”有其通常含义，即该氟聚合物将遭遇塑性变形而且不能从大变形状态完全复原。所谓“弹性体”系指该氟聚合物是一种弹性体或者可以固化成一种通常定义的弹性体，即在拉伸到其初始长度的两倍并释放之后会恢复到实质上其原始长度。

用本发明工艺制作的氟聚合物也可以含有从那些会向该聚合物中引进官能团以改良表面特征、提供交联部位等的单体衍生的单元。能引起具有这样的官能度的侧链基团的功能性单体可以有通式  $CY_1Y_2 = CY_3 - Z$ ，式中每个 Y 都独立地是 H、F 或 Cl，而 Z 含有一个官能团。较好的是，每个 Y 都是 F 而 -Z 是  $-R_f - X$ ，其中  $R_f$  是一种氟化双基且 X 是一种可以含有  $CH_2$  基团的官能团。此类官能性单体的实例包括溴四氟丁烯。官能性单体的实例也包括氟乙烯基醚例如美国专利 4,982,009 中公开的  $CF_2=CF[OCF_2CF(CF_3)]_m-O-(CF_2)_nCH_2OH$  和美国专利 5,310,838 中公开的醇酯  $CF_2=CF[OCF_2CF(CF_3)]_m-O-(CF_2)_n-(CF_2)_p-O-COR$ 。进一步的氟乙烯基醚包括美国专利 4,138,426 中公开的  $CF_2=CF[OCF_2CF(CF_3)]_m-O-(CF_2)_nCOOH$  及其羧酸酯  $CF_2=CF[OCF_2CF(CF_3)]_m-O-(CF_2)_nCOOR$ 。在这些式中， $m = 0 \sim 3$ ， $n = 1 \sim 4$ ， $p = 1 \sim 2$ ，R 是甲基或乙基。较好的此类氟乙烯基醚包括  $CF_2=CF-O-CF_2CF_2-SO_2F$ ； $CF_2=CF[OCF_2CF(CF_3)]O(CF_2)_2-Y$ ，式中 Y 是  $-SO_2F$ 、 $-CN$ 、或  $-COOH$ ；和  $CF_2=CF[OCF_2CF(CF_3)]O(CF_2)_2-CH_2-Z$ ，式中 -Z 是  $-OH$ 、 $-OCN$ 、 $-O-(CO)-NH_2$ 、或  $-OP(O)(OH)_2$ 。当目的是要改良表面特征或提供交联部位时，这样的官能性单体，以该氟聚合物中总单体单元为基准，通常以少量例如 5%（摩尔）或更少、更通常 3%（摩尔）或更少结合到该氟聚合物中。对于其它目的而言，例如当该共聚物是离子交换聚合物的一种前体物时，可以使更大量的官能性单体结合到该聚合物中。

本发明的工艺可以用来使四氟乙烯（TFE）聚合以制作有高分子量或相对低分子量的 TFE 聚合物，即包含 TFE 的聚合物。TFE 可以是所使用的唯一单体，在这种情况下所生成的聚四氟乙烯（PTFE）将是均聚物。替而代之，除 TFE 外的可共聚全氟化共聚用单体的某一数量可以添加到该反应器中以与该 TFE 共聚，其中，所得到的高分子量

TFE 聚合物用不到 0.5% (摩尔) 的该共聚用单体改性，以赋予在烧结时至少有改进的成膜性能，同时仍保留该聚合物(改性 PTFE)的 PTFE 特征。该 PTFE 可以是非熔体加工性的，即它在 380℃ 有超过  $1 \times 10^8$  Pa·s 的熔体粘度 (MV)。这一范围内的 MV 是用美国专利 3, 819, 594 中描述的拉伸蠕变方法在 380℃ 测定的，试样是按照 ASTM D-4895 成形和烧结的。该聚合反应期间可以有链转移剂例如乙烷或甲醇存在，以提供在 372℃ 测定时有较低 MV 例如  $10$  Pa·s~ $1 \times 10^5$  Pa·s 的 PTFE。这样的 PTFE 通常称为微粉末，这是诸如在 ASTM 标准 D-5675 中所描述的。共聚用单体当存在时较好是全氟(烷基·乙烯基醚)，其中该烷基含有 1~8 个碳原子、较好 1~3 个碳原子、更好 2 或 3 个碳原子，全卤烯烃例如氯三氟乙烯、全氟烯烃例如六氟丙烯、或全氟烷基烯烃例如全氟丁基乙烯。可以使用不止一种改性共聚用单体。当 TFE 按照本发明工艺聚合时，压力典型地是在 0.3~7 MPa 范围内，且 TFE 通常是以一种能使压力保持在某一目标值的速度压进该反应器中的。该聚合进行以达到该水分散体中所希望的聚合物固体浓度，例如以水和聚合物固体的合并重量为基准 20~60%，且该聚合是通过停止 TFE 进料和使该反应器放空以除去未反应单体而停止的，也可以在停止 TFE 进料之后和放空之前使该反应能继续一段时间。

当利用本发明聚合工艺制作一种可熔体加工 TFE 共聚物时，添加到该反应器中的共聚用单体数量将有效地使充分的共聚用单体结合到该 TFE 共聚物中，以使熔点降低得实质上低于 PTFE 或改性 PTFE 的熔点例如 320℃ 或更低，并使其变得可进行熔体加工，该数量将取决于该共聚用单体相对于 TFE 的反应性和赋予该共聚物以可熔体加工性所需要的结合量，这也取决于所使用的特定共聚用单体。一般地说，结合到一种可熔体加工的部分结晶 TFE 共聚物中的共聚用单体数量，因该共聚用单体而异，是至少 0.5% (摩尔) 而且可以高达 15% (摩尔) 且甚至更高。可熔体加工性目标可以通过该共聚物可用一种或多种熔体加工技术例如挤塑、注塑成形、压缩成形等进行加工来证实。典型地说，该 TFE 共聚物的 MV 将在  $10$  Pa·s~ $10^6$  Pa·s 范围内。MV 是用美国专利 4, 360, 618 中公开的那样改进的 ASTM 方法 D-1238 测定的。所使用的可共聚的共聚单体数量通常是在该聚合反应开始之前添

加到该反应器中的，但如果希望的话也可以在该反应期间添加。业内人士将会认识到，多种多样的共聚用单体可以与 TFE 一起使用以达到可熔体加工 TFE 共聚物，而且在本发明工艺中可以利用这种多样性。  
5 可共聚全氟化单体的实例包括全氟烯烃例如 HFP，或全氟（烷基·乙  
烯基醚）（PAVE），其中该烷基含有 1~8 个碳原子、较好 1~3 个碳  
原予。可以有不止一种共聚用单体结合到该 TFE 共聚物中，例如，它  
可以是 TFE 与 HFP 和一种或多种 PAVE 的共聚物。代表性的 TFE/HFP  
共聚物（FEP）和 TFE/PAVE 共聚物（PFA），例如，在 ASTM 标准  
D-2116 和 D-3307 中有描述。

10 其它 TFE 聚合物包括 VF<sub>2</sub>/HFP/TFE 共聚物。如技术上已知的，  
这样的氟聚合物因结合到该共聚物中的单体类型的比例而异，可以是  
塑性的也可以是弹性体的。

15 本发明聚合工艺中表面活性剂混合物的效益，在降低原分散体粒  
度（RDPS）方面和/或形成棒状分散体微粒方面的实施例中是显而易  
见的。如同随后的实施例所显示的，RDPS 可以是令人惊讶地小、甚  
至小于 20 nm。当该聚合物是一种 TFE 聚合物且分散体微粒是以球形  
为主的时，RDPS 可以在约 5 nm~约 250 nm、较好 10~200 nm、更  
好 25~150 nm 的范围内。小球形微粒是用含有约 0.3%（摩尔）（0.5%  
重量）共聚用单体的共聚物、用有低分子量（可测定熔体流动）的 TFE  
20 均聚物或共聚物得到的。低分子量 PTFE 的小球形微粒与 Seguchi 等人  
和 Folda 等人所报告的、从低分子量 PTFE 在高浓度即 c. m. c. 以上  
惯常肥皂的存在下的聚合得到的棒状微粒成鲜明对照。当本发明的高  
分子量 TFE 微粒中那些含有棒状物的批号也含有球形微粒时，那些球  
形微粒的直径缩小了。含有约 0.3%（摩尔）以上共聚用单体的高分子  
25 量 TFE 聚合物几乎全部由小直径即小于 150 nm 的球形微粒组成。所  
使用的分散剂数量，和有羧基末端的 PFPE 在表面活性剂总量中的比  
例，能有效地达到聚合物微粒的分散，且较好达到以上所述范围内的  
较好粒度。例如，当希望得到低分子量 TFE 共聚物的球形微粒时，有  
羧基末端的 PFPE 的数量是氟表面活性剂总存在量的约 0.4~20%。

30 棒状分散体微粒（长度与直径之比，或 L/D，大于 3.0）当 TFE  
聚合物的分子量高（不是可熔体加工的）且共聚用单体如果有的话数

量少即不多于 0.3% (摩尔) 时就可以形成。L/D 值大于 3.0 的分散体微粒有时是在高分子量 TFE 聚合物的先有技术聚合期间形成的，但水平一般很低，约 10~15%，且 L/D 值低，小于 10，通常小于 5，除非氟表面活性剂水平很高、一般高于表面活性剂 c. m. c. 值。有羧基末端的 PFPE 向该聚合中的添加，使得有更多棒状物形成和高 L/D 值，尤其使表面活性剂水平低于 c. m. c.。采用分批添加技术可以使用数量更少的有羧基末端的 PFPE，其中，另一种氟表面活性剂的大部分（50% 以上）是在大部分微粒核化已经发生之后（通常在聚合约 10 分钟之后）添加的。当要得到棒状分散体微粒的高分子量 TFE 聚合物时，有羧基末端的 PFPE 的数量典型地是该氟表面活性剂总量的 0.2~10%。

令人惊讶的是，用本发明的工艺可以得到对分散体粒度和形状的这些效果，尽管含有该分散剂的水在室温下测定的表面张力并没有因有羧酸或其盐的 PFPE 的存在而显著降低，如果有任何降低的话。例如，全氟己基乙磺酸（6, 2-TBS，见以下实施例）在水中在室温下的表面张力当 6, 2-TBS 浓度是 0.094% (重量) 时是 26.6 达因/cm，而当 6, 2-TBS 浓度是 0.0012% (重量) 时是 64.4 达因/cm。当有羧基末端的 PFPE (PFPE-1，见以下实施例) 以等于 6, 2-TBS 浓度的 15% 的浓度存在时，对应的表面张力分别是 26.5 达因/cm 和 67.8 达因/cm。因此，虽然“氟表面活性剂”这一术语在本文中应用于有羧基末端的 PFPE，但它们似乎并不是强力的表面活性剂。

本发明的另一个实施方案是一种有实质上球形小微粒和低浓度氟表面活性剂的氟聚合物水分散体。在这样的分散体中可以存在的氟聚合物包括以上公开的氟聚合物。较好的此类氟聚合物包括如以上公开的要么可熔体加工的要么不可熔体加工的 TFE 共聚物和低分子量 PTPE (微粉末)。所谓“实质上球形”系指一种干燥分散体样本的电子显微照片中各微粒的最大尺寸与最小尺寸的平均比值不大于 1.5，使用随机选择的至少 20 个微粒来计算该平均值。所谓“小粒度”系指如以下所述那样测定的聚合物微粒的平均尺寸不大于 150 nm、较好不大于 75 nm、更好不大于 50 nm。所谓“低浓度氟表面活性剂”系指所存在氟表面活性剂的总量低于所述氟表面活性剂的临界胶束浓度，以该分散体中水的总重量为基准较好不大于 0.35% (重量)、更好不大于

0.25%（重量）、最好不大于 0.20%（重量）。如以上提到的，所存在氟表面活性剂的总量是至少 0.01%（重量）、较好至少 0.05%（重量）。因此，以该分散体中水的重量为基准，氟表面活性剂的总量可以在 0.01~0.35%（重量）的范围内，较好在 0.05~0.25%（重量）的范围内，更好在 0.05~0.20%（重量）的范围内。令人惊讶的是，这样的分散体可以有高含量的氟聚合物固体。本发明的氟聚合物分散体，以分散体的总重量为基准，有至少 20%（重量）固体、较好有至少 25%（重量）固体。固体含量甚至可以更高，例如 30%（重量）或更高。

本发明的另一种实施方案是一种有实质上棒状的微粒而且有低浓度氟表面活性剂的氟聚合物水分散体。这样的分散体中可以存在的氟聚合物包括以上所述的高分子量 PTFE 和改性 PTFE。在这个范畴内，所谓“实质上”系指一种干燥分散体样本的电子显微照片上微粒数量的至少 10%、较好至少 30%、更好 75% 是棒状的。所谓“棒状”系指一种干燥分散体样本的电子显微照片上各微粒的最大尺寸与最小尺寸的平均比值是至少 3、较好至少 5、更好至少 10。所谓“低浓度氟表面活性剂”系指存在的氟表面活性剂总量低于所述氟表面活性剂的临界胶束浓度，以该分散体中水的总重量为基准，较好不大于 0.35%（重量）、更好不大于 0.30%（重量）。以该分散体中水的总重量为基准，存在的有羧基末端的 PFPE 的总量是至少 0.0025%（重量）、较好至少 0.01%（重量）。有羧基末端的 PFPE 较好全部预先加进该反应器中，而另一种氟表面活性剂只有一小部分是预先进料的。另一种氟表面活性剂的剩余部分较好是在微粒核化大部分完成之后、典型地在反应已经进行 10 分钟之后添加的。另一种氟表面活性剂的这种“分批”添加使得能少用有羧基末端的 PFPE。令人惊讶的是，这样的分散体可以有高含量的氟聚合物固体。本发明的这种实施方案的氟聚合物分散体，以分散体的总重量为基准，有至少 20%（重量）固体、较好至少 25%（重量）固体。固体含量甚至可以更高，例如 30%（重量）或以上。也令人惊讶的是，有棒状形状的树脂可以有高分子量。这些树脂的分子量可以超过  $1 \times 10^6$ 、较好超过  $3 \times 10^6$ 。

用本发明工艺制造的氟聚合物可以以分散体形式用于各种用途，例如金属涂料、玻璃布涂料、浸渍等。聚合得到的（原）分散体，如

果对于预期用途有足够的稳定性和/或润湿特征，则从该反应器出料时就可以使用。替而代之，该原分散体可以通过添加表面活性剂进行调整、用技术上众所周知的技术稀释、或浓缩和稳定。分散体浓度可以在一个宽阔的范围内改变，例如，以聚合物固体和水介质的合并重量为基准，从约 10%（重量）固体～约 70%（重量）固体。

替而代之，用本发明分散聚合工艺生产的聚合物微粒，可以用任何一种方便的手段例如剧烈搅拌、任选地辅以添加电解质和/或表面张力低的水不混溶性溶剂、或辅以冻-融程序、随后进行聚合物固体与液体的分离和干燥，从水基原分散体中分离出来。

本发明聚合工艺中表面活性剂混合物的惊人效益，在随后反映所选择的聚合控制方法方面的实施例中也是显而易见的。如以上所概述的，聚合的一种控制方法是改变搅拌强度（搅拌器速度）以调控气态单体向水介质的传质来达到预定的聚合（单体消耗）速度。在这样一种控制方案下，只要搅拌器速度的范围是足够宽阔的，所有反应都会以相同速度进行，而反应性差异会反映在保持预期速度所需要的搅拌速度，搅拌器速度越低表明反应性越高。如果有人选择以恒定搅拌器速度运行，就会直接地看到聚合速度的固有差别。

本发明聚合工艺中表面活性剂混合物的效益，在随后令人惊讶地提高共聚用单体结合率方面的实施例中也是显而易见的。例如，在制作 TFE/HFP 共聚物的聚合中，结合到该共聚物中的 HFP 数量实质上是本发明工艺高于一个不使用包括有羧基末端的 PFPE 的表面活性剂混合物的类似工艺。当 HFP 含量足够高而使 TFE/HFP 共聚物变成无定形时，本发明的工艺就会比 WO 96/24625 工艺更容易地达到高 MV.

## 25 实施例

以下实施例中使用的氟表面活性剂在表 1 中加以说明，而且一般是用表中给出的代码标识的。

表 1. 氟表面活性剂

代码	描述
C-8	全氟辛酸铵
TBS	$F(CF_2CF_2)_mCH_2CH_2-SO_3M$ , $m=2-8$ 混合物 (Zonyl® TBS 氟化学表面活性剂,杜邦公司)
6,2-TBS	$C_6F_{13}-CH_2CH_2-SO_3H$ (Zonyl® FS-62 氟化学表面活性剂,杜邦公司)
PFPE-1	$CF_3CF_2CF_2-O-(CFCF_3-CF_2-O)_n-CFCF_3-COOH$ (Krytox® 157 FSL 氟化油,杜邦公司)
PFPE-2	$CF_3CF_2CF_2-O-(CFCF_3-CF_2-O)_p-CFCF_3-COOH$ (Krytox® 157 FSH 氟化油,杜邦公司)
PFPE-3	$HOOC-CF_2-O-(CF_2CF_2-O)_q-(CF_2-O)_r-CF_2-COOH$ (Fomblin® Fluorolink® C, Ausimont)
PFPE-4	$CF_3CF_2CF_2-O-(CF_2CF_2CF_2-O)-CF_2CF_2-COOH$ (Demnum® SH 全氟聚醚油,大金公司)
PFPE-5	$F-(CFCF_3-CF_2-O)_r-CF_2CF_3$ (Krytox® 1506 真空泵油,杜邦公司)

聚合得到的聚合物微粒的平均尺寸，即原分散体粒度（RDPS），是对于在抛光硅片上沉积并干燥的分散体样本用光子相关能谱法（PCS）或用扫描电子显微照片（SEM）测定法测定的。PCS 方法假定球形的微粒形状，而且不适用于含有实质上非球形（棒状）微粒的

### 分散体的测定。

一个分散体样品中棒状物的体积百分率，是通过在一个用离子束溅射系统在真空下使其涂布 2 nm 银的硅片上使该分散体的一部分干燥、然后用扫描电子显微镜(SEM)考察它来测定的。在大约 5" × 8" SEM 照片上放置一个透明格栅，典型地取 20,000 倍放大。该格栅光分成 1" 大方格，再进一步分成 1/8" 小方格。考察 2 英寸见方 (256 个小方格) 的照片，计算含有棒状微粒的小方格的百分率。不含微粒的小方格，或其中微粒重叠妨碍了微粒形状 (L/D) 的精确判断的小方格，要排除在计算之外。其结果报告为“体积百分率”棒状物。

水分散体的固体含量是通过使一个分散体样本蒸发至干，或通过使用一个比重计测定比重来确定的，并且以液体介质和所分散的固体的合并重为基准的重量 % 表达。

氟聚合物组成是用红外光谱法对 0.025~0.051 mm 厚熔体压制薄膜测定的。对于含有 1% (重量) 以上 HFP 的 TFE/HFP 共聚物来说，按照美国专利 4, 380, 618 中所述的方法采用傅里叶变换红外光谱法。在运用这种方法时，采用的是在约 10.18 μm 和约 4.25 μm 出现的谱带的峰吸收，而不是这些确切波长的吸收，除非它们也是峰吸收。HFP 含量表示为一个指数 HFPI，即两个峰吸收之比。对于含有 1% (重量) 以下 HFP 的 TFE/HFP 共聚物来说，采用 Cardual 美国专利 No. 3, 142, 665 的方法来测定 HFP 水平。

TFE 可熔体加工共聚物的 PAVE 含量是用傅里叶变换红外(FTIR)光谱法对因所分析的树脂的熔点或其不存在而异在 150~350 °C 压制的 0.095~0.105 mm 厚薄膜测定的。PMVE 是从 11.24 μm 的红外谱带确定的，并按照 8 × (11.24 μm 吸收与 4.25 μm 吸收之比) 以重量 % 计算的。对于 PMVE 测定来说，取 11.24 μm 吸收的基线作为 10.36 μm 的最小吸收。PPVE 是从 10.1 μm 的红外谱带确定的，并按照 0.97 × (10.1 μm 吸收与 4.25 μm 吸收之比) 以重量 % 计算的。非熔体加工性 TFE 共聚物中低水平(1% 以下) PPVE 含量是用美国专利 No. 4, 879, 362 的程序测定的。

MV 在 10 Pa·s~10<sup>6</sup> Pa·s 范围内的氟聚合物的熔体流动速率(MFR) 是采用像美国专利 4, 380, 618 中所述那样改进的 ASTM 方法

D1238 - 52T 测定的，所不同的是对低 MV（低于  $10^3$  Pa·s）的样品使用 0.062 英寸（1.6 mm）直径的小孔和 833 g 或 325 g 的砝码。MV 与 MFR 成反比，用一个取决于试验条件和树脂熔体密度的公式表示。例如，对于 FEP 树脂而言，当测定按照 ASTM D1238 进行、MV 用  $10^3$  Pa·s 单位表示、MFR 用 g/10 分钟的单位表示时，其关系是  $MV = 53.15 / MFR$ 。在 380°C 大于约  $1 \times 10^3$  Pa·s 的 MV 是用美国专利 3,819,594 中所述的拉伸蠕变法在 380°C 测定的，试样是按照 ASTM D - 4895 成形和烧结的。

氟聚合物树脂的热特征是用差示扫描量热法（DSC）按照 ASTM D - 4591 - 87 的方法测定的。同惯常一样，取熔融温度 ( $T_m$ ) 作为熔融吸热的峰值温度。

PTFE 树脂的标准比重 (SSG) 是按照 ASTM D - 4895 的方法测定的。聚合物数均分子量 (MW) 与 SSG 成反比，而且可以利用 S. V. Gangal 所描述的相关方程 [*Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* (聚合物科学与工程百科全书), 16, 2nd Edition, John Wiley & Sons, 577 - 599 (1989)], “Tetrafluoroethylene Polymer” (四氟乙烯聚合物)] 从 SSG 值计算：

$$SSG = 2.612 - 0.058 \cdot \log_{10} MW$$

比表面积 (SSA) 是按照 ASTM D - 5675 的方法测定的。SSA 值越高通常表明基本粒度越小。然而，微粒形状的改变，例如棒状微粒的形成，使这种相关性变得更复杂。

除非另有说明，否则溶液中溶质的浓度均以溶质和溶剂的合并重量为基准。

25

#### 对照例 A

一个圆筒形、卧式配置、有水夹套、带桨或搅拌器、长度与直径之比为约 1.5、水容量为 79 重量份的不锈钢反应器加入 47.4 份去矿化水。把反应器加热到 65°C、抽真空、用 TFE 吹扫、然后再次抽真空。然后，利用反应器中的真空吸入 1.87 份 4.7% (重量) 6, 2 - TBS 表面活性剂水溶液。用另外 0.88 份水把该溶液漂进该反应器中。然后将该反应器密封，以 42 rpm 开始搅拌，然后把反应器温度提升到 103°C。

在温度稳定于 103°C 之后，把 HFP 慢慢添加到该反应器中直至压力达到 475 psig (3.38 MPa)。然后通过添加 TFE，使反应器内的压力增大到 650 psig (4.59 MPa)。把 0.66 份含有 3.0% (重量) 过硫酸铵 (APS) 的新鲜制备水溶液以 0.11 份/分钟的速度泵送到该反应器中。然后，把 5 相同的引发剂溶液以 0.024 份/分钟的速度泵送到该反应器中，以进行该聚合的剩余部分。在反应器压力下降 10 psig (0.07 MPa) 表明的聚合业已开始 (启动) 之后，向反应器中添加另外的 TFE 以使压力保持恒定于 650 psig (4.58 MPa)。利用搅拌器速度来控制 TFE 向水相中的传质，使得 TFE 添加速度为大约 0.13 份/分钟。把搅拌器速度限定到最高为 70 rpm，以避免该分散体失稳。当启动之后已经添加了总共 10 18.0 份 TFE 时 (150 分钟)，停止 TFE 进料，使反应器冷却。聚合期间的平均搅拌速度是 58 rpm。当反应器内容物已经冷却到 90°C 时，停止引发剂进料和搅拌并将反应器放空。放空到接近于大气压之后，反应器用氮气吹扫以除去残留单体。然后，把实测含有 32.8% (重量) 15 聚合物的分散体从该反应器中出料并保存起来。原分散体粒度 (RDPS) 是 150 nm。

把该分散体的一部分注入一个塑料瓶中，然后放在一台 -20°C 的冷冻机中过夜。然后，这瓶分散体用一桶温水融化，在过滤器上收集 20 已经分离的聚合物相。过滤器上的聚合物用体积相当于原分散体体积的 75% 的去矿化水洗涤三次。然后，用类似数量的异丙醇洗涤三次。每一次洗涤液大部分是通过对该过滤器底部抽真空除去的。然后，该聚合物在一台循环空气烘箱中于 150°C 干燥。干燥的树脂的 MV 为  $1.7 \times 10^2$  Pa·s、HFPI 为 4.71。

## 25 实施例 1

基本上重复对照例 A 的程序，所不同的是添加 0.011 份 PFPE-1 和 6, 2-TBS 表面活性剂溶液。所需要的反应时间是 140 分钟，平均搅拌器速度为 37 rpm。该分散体含有 33.9% (重量) 聚合物固体，RDPS 是 65 nm。MV 是  $1.5 \times 10^2$  Pa·s，且 HFPI 是 5.48。因此，利用仅以总 30 表面活性剂的 11% 存在的有羧基端基的 PFPE，HFP 结合率提高了，而以较低平均搅拌器速度进行的反应时间缩短了，RDPS 也缩小了。

## 实施例 2

基本上重复对照例 A 的程序，所不同的是添加 0.011 份 PFPE - 2 和 6, 2 - TBS 表面活性剂溶液。所需要的反应时间是 140 分钟，平均搅拌器速度为 41 rpm。该分散体含有 33.5% (重量) 聚合物固体，RDPS 是 90 nm。MV 是  $1.4 \times 10^2$  Pa·s，HFPI 是 5.88。再次显示，利用仅以总表面活性剂的 11% 存在的有羧基末端的 PFPE，HFP 结合率提高了，而以较低平均搅拌器速度进行的反应时间缩短了，RDPS 也缩小了。

## 对照例 B

基本上重复对照例 A 的程序，所不同的是添加 0.011 份 PFPE - 5 (无羧酸末端) 和 6, 2 - TBS 表面活性剂溶液。所需要的反应时间是 151 分钟，平均搅拌器速度为 65 rpm。该分散体含有 33.8% (重量) 聚合物固体，RDPS 是 175 nm。MV 是  $1.6 \times 10^2$  Pa·s，HFPI 是 4.58。因此，缺乏羧基末端基的 PFPE 对速度或对 HFP 结合率均无正面影响，也没有使 RDPS 缩小。

## 实施例 3

基本上重复实施例 1 的程序，所不同的是只添加 0.002 份 PFPE - 1。所需要的反应时间是 137 分钟，平均搅拌器速度为 42 rpm。该分散体含有 32.6% (重量) 聚合物固体，RDPS 是 104 nm。树脂 MV 是  $1.6 \times 10^2$  Pa·s，HFPI 是 5.52。因此，即使利用仅以总表面活性剂的 2.3% 存在的有羧酸末端的 PFPE，相对于对照例 A 而言 HFP 结合率也提高了，而以较低平均搅拌器速度进行的反应时间缩短了，RDPS 也缩小了。

25

## 对照例 C

基本上重复对照例 A 的程序，所不同的是初始 HFP 压力是 495 psig (3.52 MPa)，引发剂溶液预加料是 1.10 份，TFE 添加速度降低到约 0.086 份/分钟，聚合期间该引发剂溶液是以 0.017 份/分钟的速度泵送到该反应器中的。反应时间是 212 分钟，平均搅拌器速度为 66 rpm。该分散体含有 32.9% (重量) 聚合物固体，RDPS 是 165 nm。MV 是

$2.2 \times 10^2$  Pa·s, HFPI 是 5.47, 组成结果类似于有较低 HFP 压力、较低搅拌器速度、和较短反应时间的实施例 1 和 3 的结果。

#### 对照例 D

5 基本上重复对照例 A 的程序, 所不同的是表面活性剂溶液含有 0.11 份 PFPE - 1 而没有 6, 2 - TBS。尽管目标 TFE 添加速度是 0.13 份/分钟 (反应时间为 140 分钟), 但这个速度无法以最大搅拌速度为 70 rpm 达到。最终反应时间是 214 分钟。产物分散体含有 28.7% (重量) 聚合物固体, RDPS 是 335 nm。在该分散体沥干之后该反应器中发现 11 份以上湿聚合物凝块。MV 是  $3.1 \times 10^2$  Pa·s, HFPI 是 4.76。因此, 当对照例 A 的表面活性剂完全换成在实施例 1 和 3 中以少量存在时就会产生显著改善的有羧基末端的 PFPE 时, 没有看到 HFP 结合率的任何改善, 反应速度较低, RDPS 较大, 且分散体稳定性不良, 如该分散体的固体含量低和大量凝块所指出的。

15

#### 实施例 4 和对照例 E

基本上重复实施例 1 的程序, 所不同的是, 6, 2 - TBS 溶液的浓度是 5.9% (重量) 而且只添加 0.0006 份 PFPE - 1。所需要的反应时间是 133 分钟, 平均搅拌器速度为 65 rpm。该分散体含有 31.0% (重量) 聚合物固体, RDPS 是 127 nm。树脂 MV 是  $1.3 \times 10^2$  Pa·s, HFPI 是 4.97。当从该配方中去掉 PFPE - 1 (对照例 E) 时, 反应时间是 126 分钟, 搅拌器速度为 64 rpm, 该分散体含有 30.9% (重量) 聚合物固体, RDPS 是 142 nm, 树脂 MV 是  $1.9 \times 10^2$  Pa·s, HFPI 是 4.72。因此, 即使利用仅以总表面活性剂的 0.5% (重量) 存在的有羧酸末端的 PFPE, 相对于对照例 E 而言, HFP 结合率也提高了。

#### 实施例 5 和对照例 F

基本上重复实施例 4 的程序, 所不同的是用 0.11 份 C - 8 代替 6, 2 - TBS 而且 PFPE - 1 的数量是 0.0066 份。所需要的反应时间是 152 分钟, 平均搅拌器速度为 36 rpm。该分散体含有 33.5% (重量) 聚合物固体, RDPS 是 62 nm。树脂 MV 是  $1.8 \times 10^2$  Pa·s, HFPI 是 6.27。

当从配方中去掉 PFPE - 1 (对照例 F) 时, 反应时间是 171 分钟, 其搅拌器速度为 63 rpm, 分散体含有 30.2 % (重量) 聚合物固体, RDPS 为 213 nm, 树脂的 MV 为  $1.7 \times 10^2$  Pa·s、HFPI 为 4.96。因此, 当分散剂是 PFPE 羧酸与氯烷基羧酸盐的混合物时, 本发明的工艺以更高的反应速度 (较低的搅拌器速度) 产生更小的粒度和更高的 HFP 结合率。

#### 实施例 6

基本上重复实施例 4 的程序, 所不同的是使用 0.011 份 PFPE - 3 代替 PFPE - 1。平均搅拌器速度为 49 rpm 所需要的反应时间是 120 分钟。分散体含有 32.8 % (重量) 聚合物固体, RDPS 是 46 nm。树脂 MV 是  $1.1 \times 10^2$  Pa·s, HFPI 是 6.03。因此, 参照对照例 E, 当该分散剂的 PFPE 羧酸或盐成分是二羧酸时, 本发明的工艺以更高的反应速度 (较低的搅拌器速度) 产生更小的粒度和更高的 HFP 结合率。

15

#### 实施例 7 和对照例 G

对照例 A 中所述的反应器加入 50 份去矿化水和 1.87 份 3.8 % (重量) 6, 2 - TBS (FS - 62) 表面活性剂与 0.35 % (重量) PFPE - 1 的水溶液/混合物。6, 2 - TBS/PFPE - 1 混合物的容器用 0.88 份去矿化水漂洗、也添加到反应器中。搅拌器以 40 rpm 运转, 并把反应器内容物加热到 65°C。反应器抽真空、用 TFE 吹扫、然后再抽真空。把温度提升到 103°C, 反应器先用 HFP 加压到 410 psig (2.93 MPa)、然后用 TFE 加压到 635 psig (4.48 MPa)。一种含有 0.76 % (重量) KPS 和 0.70 % (重量) APS 的水溶液以 0.11 份/分钟的速度向该反应器中添加 3.4 分钟, 然后把添加速度降低到 0.0187 份/分钟用于该聚合物的其余部分。反应器压力降低 10 psig (0.17 MPa) 表明反应启动。以在 40 rpm 保持恒定的搅拌速度, 用 130 分钟时间把 17.5 份 TFE 进料到该反应器中。反应器压力在 520~560 psig (3.69~3.96 MPa) 之间变动以保持均匀速度。当计划的 TFE 添加完成时, 停止引发剂和 TFE 进料, 并让冷却水通过反应器夹套。当反应器内容物的温度降低到 90°C 时, 使搅拌器停止, 并像对照例 A 所述那样放空和吹扫。分散体含有 34.9 %

(重量) 聚合物固体, RDPS 是 60 nm (用 SEM 测定)。对于像对照例 A 中所述那样从该分散体的一部分分离出来的干燥树脂, MV 是  $3.8 \times 10^3$  Pa·s、HFPI 是 4.78。当配方中去掉 PFPE - 1 (对照例 G) 时, 该分散体含有 34.0% (重量) 聚合物固体、RDPS 是 140 nm (SEM 法)、5 树脂的 MV 为  $6.1 \times 10^3$  Pa·s、HFPI 为 3.66。因此, 当该分散剂是 PFPE 羧酸和氟烷基羧酸盐的一种混合物时, 本发明工艺产生较小的粒度和提高的 HFP 结合率。HFP 结合率的大幅提高表明, 本发明工艺中可以降低 HFP 分压来达到对照例 G 的共聚物中 HFP 的水平。

10

### 实施例 8 和对照例 H

对照例 A 的反应器中加入 47.6 份去矿化水, 加热到 60°C, 然后像在对照例 A 中一样抽真空和用 TFE 吹扫。然后, 利用反应器中的真空吹入 0.086 份 6, 2-TBS 和 0.0066 份 PFPE - 1 在 2.7 份水中的溶液。然后, 把反应器加热到 103°C, 用 HFP 加压到 410 psig (2.93 MPa) 15 然后用 TFE 加压到 600 psig (4.24 MPa), 然后用大约 2 分钟向反应器中添加 0.26 份 PEVE。一种含有 0.8% (重量) APS 和 0.8% (重量) KPS 的水溶液 (0.44 份) 以 0.11 份/分钟的速度添加到该反应器中。然后, 同一种溶液以 0.013 份/分钟的速度泵送到该反应器中用于该反应的剩余部分。在聚合开始后, 通过添加 TFE 使压力保持在 600 psig (4.2 20 MPa)。调整搅拌器速度以控制反应速度, 使得在聚合开始后 115 分钟内添加 17.5 份 TFE。平均搅拌器速度是 42 rpm。然后停止 TFE 和引发剂进料, 并像对照例 A 所述那样使反应器冷却和放空。该分散体含有 33.5% (重量) 聚合物固体, RDPS 是 59 nm。按照对照例 A 中所述的程序使该聚合物的一部分分离和干燥, 所不同的是, 该聚合物 25 在过滤后只用去矿化水洗涤。该树脂的 MV 为  $4.6 \times 10^3$  Pa·s, HFPI 为 3.90, 并含有 0.76% (重量) PEVE。当从该配方中去掉 PFPE - 1 (对照例 H) 并使初始水加入量增加到 50 份而使与该表面活性剂一起添加的水量减少到 0.24 份时, 平均搅拌器速度为 58 rpm 的反应时间是 119 分钟, 该分散体含有 33.8% (重量) 聚合物固体、RDPS 是 150 nm、30 该树脂的 MV 为  $5.7 \times 10^3$  Pa·s、HFPI 为 2.98、PEVE 含量为 0.69% (重量)。因此, 当该分散剂是 PFPE 羧酸与氟烷基羧酸盐的一种混合物

时，本发明工艺以增大的反应速度（较低的搅拌器速度）产生较小的粒度和提高的 HFP 与 PEVE 结合率。

### 实施例 9 和对照例 I

5 对照例 A 中使用的反应器中加入 50.3 份去矿化水，像在对照例 A 中一样进行压力试验和用 TFE 吹扫，然后使之处于减压状态。打开通往乙烷钢瓶的阀门，使乙烷进料到反应器中，直至反应器压力上升 4 英寸汞柱 (13.5 kPa)。然后，利用该真空向反应器中吸入 0.61 份 PPVE，然后吸入 1.87 份 4.7% (重量) 6,2-TBS 表面活性剂与 0.35% (重量)  
10 PFPE-1 的水溶液。用另外 0.88 份水把该溶液漂洗到反应器中。将反应器密封，以 50 rpm 开始搅拌，使反应器温度上升到 75°C，然后用 TFE 把反应器加压到 300 psig (2.17 MPa)。然后，把 0.88 份 0.22% (重量)APS 水溶液以 0.11 份/分钟的速度泵送到该反应器中。然后，把 0.22%  
15 (重量) APS 水溶液以 0.0088 份/分钟的速度泵送到该反应器中进行该聚合的剩余部分。聚合开始之后，PPVE 以 0.0049 份/分钟的速度添加到该反应器中进行该聚合的剩余部分。聚合期间通过添加 TFE 使反应器压力保持在 300 psig (2.17 MPa)，并利用搅拌器速度控制单体从气相向分散体的传质。以 44.3 rpm 的平均搅拌器速度，在初始反应器加压之后 150 分钟时间内总共添加 20 份 TFE 和 0.74 份 PPVE。在此添加之后，停止单体进料，并使该反应器充分冷却。使搅拌器和引发剂进料停止，反应器放空。当压力下降到 5 psig (0.14 MPa) 时，  
20 反应器用氮气吹扫。然后，将分散体从该反应器中出料并加以保存。该分散体含有 28.9% (重量) 聚合物固体，其 RDPS 为 31 nm。该分散体的一部分在冷冻箱中冷冻过夜，然后在微波炉中融化。融化时分离的聚合物在过滤器上收集、用去矿化水洗涤、在 150°C 的循环空气烘箱中干燥 2 天。干燥的树脂的 MV 为  $3.5 \times 10^3$  Pa·s、PPVE 含量为 3.58%  
25 (重量)。

当分散剂混合物中的 PFPE-1 浓度降低到 0.12% (重量) 时，平均搅拌器速度是 46.5 rpm、RDPS 是 46 nm；而当提高到 0.58% (重量) 时，平均搅拌速度是 41.8 rpm、RDPS 是 50 nm。当从配方中去掉 PFPE-1 (对照例 I) 时，平均搅拌器速度是 48.0 rpm，分散体含

有 29.8 % (重量) 聚合物固体、RDPS 是 146 nm、树脂的 MV 是  $4.2 \times 10^3$  Pa·s、PPVE 含量是 3.42 % (重量) .

### 实施例 10

5 按照实施例 9 的程序向反应器中加入水、乙烷、和表面活性剂溶液，所不同的是，乙烷添加时的压力升幅是 3 英寸 Hg 柱 (10 kPa)，且表面活性剂溶液含有 5.9 % (重量) 6, 2 - TBS 和 0.56 % (重量) PFPE - 1。不添加 PPVE。乙烷添加后，添加 4.41 份 PMVE，使反应器温度上升到 80°C，搅拌器以 46 rpm 运转。然后，用 TFE 把反应器加压到 10 350 psig (2.52 MPa)，以 0.11 份/分钟的速度添加 0.55 份 1.0 % (重量) APS 水溶液。然后，将 0.52 % (重量) APS 溶液以 0.022 份/分钟的速度泵送到该反应器中进行该聚合的剩余部分。聚合启动之后，PMVE 以 0.038 份/分钟的速度泵送到该反应器中，并添加 TFE 以使压力保持在 350 psig 进行该聚合的剩余部分。改变搅拌器速度以达到 200 15 分钟的反应时间。在聚合启动后添加 12 份 TFE 和 6.49 份 PMVE 之后，停止单体和引发剂进料以及搅拌器，让反应器冷却。把反应器压力放空，并在用氮气吹扫之后将反应器打开、使分散体产品出料。该分散体含有 30.0 % (重量) 聚合物固体，RDPS 是 18 nm。除了在减压下并有氮气吹扫的 60°C 真空烘箱中干燥外像在对照例 A 中那样分离的干燥 20 聚合物有  $3.3 \times 10^3$  Pa·s 的 MV 并含有 37.6 % (重量) PMVE。用 DSC 未检测到结晶熔点，且玻璃化温度低于室温。由于添加了适用固化部位单体，因而这种共聚物会是一种可固化全氟弹性体。

### 实施例 11 和对照例 J

25 基本上按照实施例 9 的程序向反应器中加水、乙烷、和表面活性剂溶液，所不同的是只有 0.22 份 PPVE 预进料且表面活性剂溶液含有 4.7 % (重量) 6, 2 - TBS 和 0.59 % (重量) PFPE - 1。在以 50rpm 开始搅拌之后，添加 0.25 份 PMVE 并把反应器温度升至 75°C。然后，该反应器用 TFE 加压到 300 psig (2.17 MPa)。然后把 0.88 份 0.30 % 30 (重量) KPS 水溶液以 0.11 份/分钟泵送到反应器中。然后，同样的 KPS 溶液以 0.0077 份/分钟泵送到该反应器中进行该聚合的剩余部分。在聚

合开始后，PMVE 以 0.0084 份/分钟的速度添加到该反应器中以进行该聚合的剩余部分。聚合期间通过添加 TFE 使反应器压力保持在 300 psig (2.17 MPa)，用搅拌器速度控制单体从气相向水分散液中的传质。在初始反应器加压之后 180 分钟的时间内添加总共 20 份 TFE 和 1.52 份 PMVE。在此添加之后，停止单体和引发剂进料，并使该反应器充分冷却。停止搅拌器运转并将反应器放空。当压力下降到 5 psig (0.14 MPa) 以下时，反应器用氮气吹扫。然后把分散体从反应器中出料和保存。该分散体含有 31.2% (重量) 聚合物固体，RDPS 是 49 nm。像在对照例 A 中那样分离的干燥聚合物的 MV 为  $8.7 \times 10^3$  Pa·s、PMVE 含量为 7.0% (重量)、PPVE 含量为 0.70% (重量)。当从配方中去掉 PFPE - 1 (对照例 J) 时，RDPS 是 105 nm。

### 实施例 12~13 和对照例 K

一个类似于对照例 A 的反应器但水容量为大约 87 重量份的反应器中加入 45.5 份去矿化水。该反应器用 300 psig (2.17 MPa) 氮气进行压力试验后，把反应器冷却到约 30°C，然后交替地抽真空和用 TFE 吹扫三次。然后让反应器处于真空状态。然后利用该真空向该反应器中吸入 1.87 份含有 5.9% (重量) 6, 2-TBS 和 0.59% (重量) PFPE - 3 (Fluorolink® C) 的水溶液。然后打开一个通往乙烷钢瓶的阀门，让乙烷进料到该反应器中直至该反应器压力升高 0.081 Mpa (24 英寸 Hg 柱)。将反应器密封，以 46 rpm 开始搅拌。让反应器温度升高到 90°C，然后用 TFE 使反应器加压到 300 psig (2.17 MPa)。然后，将 0.53 份 0.25% (重量) APS 水溶液以 0.066 份/分钟的速度泵送到该反应器中。如反应器压力下降 10 psig (0.07 MPa) 所指示的反应启动发生于引发剂泵送开始后 6 分钟。然后，0.50% (重量) APS 水溶液以 0.0143 份/分钟泵送到该反应器中以进行该聚合的剩余部分。聚合期间通过添加 TFE 使反应器压力保持在 300 psig (2.17 MPa)，用搅拌器速度控制 TFE 从气相向水分散体中的传质。在初始反应器加压之后 150 分钟的时间内添加总共 18 份 TFE。然后停止 TFE 和引发剂进料，但让反应又继续进行 20 分钟，同时压力降低到约 115 psig (0.79 MPa)。然后停止搅拌器运转，将反应器放空，然后将分散体从反应器中出料和

保存。该分散体含有 31.6% (重量) 聚合物固体, RDPS 是 50 nm。约 1.9 份该分散体和 1.9 份去矿化水合并于一个容器中, 添加 0.077 份 13.5% (重量) 碳酸铵水溶液, 剧烈搅拌。分离的聚合物收集在过滤器上, 然后在 150°C 烘箱中干燥 2 天。干燥树脂的 MV 是 35 Pa·s (MFR 用 0.0625 英寸小孔和 325 g 磅码测定)。PFPE - 3 换成同样数量的 PFPE - 4 (实施例 13) 时, RDPS 是 63 nm、MV 是 55 Pa·s。当从配方中去掉 PFPE (对照例 K) 时, RDPS 是 111 nm、MV 是 86 Pa·s。

#### 实施例 14 和对照例 L

实施例 12 中描述的反应器中加入 48 份去矿化水, 然后在 80°C 和 400 psig (2.86 MPa) 进行压力试验。然后把温度降低到 65°C, 抽真空和用 TFE 吹扫三次, 然后让反应器处于真空状态。然后, 利用该真空向反应器中吸入 1.87 份含有 5.9% (重量) C - 8 和 1.2% (重量) PFPE - 1 的水溶液, 随后用 0.88 份去矿化水漂洗。然后让反应器温度上升到 80°C, 搅拌器以 43 rpm 运行。当温度达到要求时, 用 TFE 将反应器加压到 380 psig (2.72 MPa)。然后把 1.10 份 0.04% APS 水溶液泵送到该反应器中。在如压力降低 10 psig (0.07 MPa) 所指示的反应启动已经发生之后, 通过添加 TFE 使反应器压力保持在 380 psig 直至启动后已经添加总共 15 份 TFE。然后停止 TFE 进料但继续搅拌, 直至压力下降到 185 psig (1.38 MPa)。把搅拌器速度降低到 30 rpm 同时使反应器内容物冷却到 50°C, 此时停止搅拌器, 将反应器放空、并使分散体从反应器中出料。该分散体含有 27.2% 聚合物固体, SEM 化验显示该分散体以球/棒数目比为大约 25/75 含有球形微粒和棒状微粒的混合物。球形微粒在粒度上是有点可变的但多半小于 100 nm, 且在直径上至少 95% 小于 120 nm。棒状物宽度是约 30 nm, 其长度基本上在约 0.4 μm~若干 μm 范围内。固体是按照实施例 12 的程序从分散体中分离出来的, 所不同的是分散体、去矿化水、和碳酸铵溶液的重量分别为 2.20、1.32、和 0.11 份。干燥粉末的 SSG 为 2.213 ( $MW = 7.5 \times 10^6$ ), 和 SSA 为 15  $m^2/g$ 。

当从该聚合物中去掉 PFPE - 1 (对照例 L) 时, 分散体产品含有 27.6% (重量) 聚合物固体, 且 SEM 显示该分散体微粒是近似比为 90/10 的

球与棒混合物。棒状物宽度是约 100 nm，且长度上大多数为 0.5 μm 左右。球直径典型地是 160 nm，且可变性比在实施例 14 中小。除碳酸铵溶液数量仅为 0.044 份外以类似方式从分散体中分离的干燥 PTFE 粉末的 SSG 是  $2.219$  ( $MW = 6.0 \times 10^6$ )、SSA 是  $11 m^2/g$ 。在实施例 14  
5 中之所以使用更多的电解质，是由于该分散体更稳定、因而更难以混凝。进而，混凝时间是 20 分钟，而对照例 L 的混凝时间是 1.5 分钟。

### 实施例 15~19

实施例 14 和对照例 L 中所述的反应器中加入 48 份去矿化水和  
10 0.033 份 C-8 加溶于水中的不同数量 PFPE-1 (列于表 2 中) 达到总重量为 1.43 份。反应器抽真空并用 TFE 吹扫 4 次，最后使反应器保持真空状态。然后把反应器温度升至 80°C，以 46 rpm 搅拌。在温度稳定于 80°C 之后，反应器用 TFE 加压到 380 psig (2.72 MPa)。然后，  
15 以 0.11 份/分钟的速度向该反应器中添加 1.10 份 0.014% (重量) APS 水溶液。在如压力降低 10 psig (0.07 MPa) 所指示的反应启动业已发生之后，以 46 rpm 保持搅拌，并向反应器中添加 TFE 使压力保持在 380 psig (2.72 MPa)。在启动后业已添加 3 份 TFE 之后，以 0.11 份/分钟的速度添加 1.10 份 8.4% (重量) C-8 水溶液。在启动后业已添加 24 份 TFE 之后，停止 TFE 进料，并使压力能通过反应降至 185 psig (1.38  
20 MPa)。然后把搅拌器速度降低至 30 rpm，同时使反应器内容物冷却到 50°C，此时停止搅拌器、将反应器放空、使分散体从反应器中出料。

所得到的分散体聚合物固体和 L/D 大于 3.0 的分散体微粒的百分率，作为添加到反应器中的 PFPE-1 数量的函数，列于表 2 中。即使只添加  $5.5 \times 10^{-4}$  份 PFPE-1，也发现有显著水平的棒状物。尽管不添加 PFPE-1 也能发现一些棒状物，但这些棒状物中无一具有大于约 7 的 L/D。湿“凝块”的重量也作为 PFPE-1 数量的函数列出。凝块数量随着低水平 PFPE-1 而减少。然而，当凝块又增多时可能有较高水平的 PFPE-1。  
25

表 2

实施例 份	PFPE-1	% 固体	描述 状物	% 棒	凝块重 量 (湿)	SSG	MW
				13	28.6 份	2.189	2.0·10 <sup>7</sup>
15	None	15.8		13	28.6 份	2.189	2.0·10 <sup>7</sup>
16	5.5·10 <sup>-4</sup>	34.6		38	7.1	2.176	3.3·10 <sup>7</sup>
17	1.1·10 <sup>-3</sup>	34.8		46	3.1	2.179	2.9·10 <sup>7</sup>
18	2.2·10 <sup>-3</sup>	35.6		75	0.8	2.180	2.8·10 <sup>7</sup>
19*	6.6·10 <sup>-3</sup>	35.1		97	2.4	2.182	2.6·10 <sup>7</sup>

\* 拉伸蠕变法测定的实施例 19 的熔体粘度是  $8.7 \cdot 10^9 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ .

5

### 实施例 20

重复实施例 18 的聚合，所不同的是在添加 TFE 之前添加 0.05 份 PPVE。含有 PPVE 水平为 0.03%（摩尔）的 35.8% 固体的分散体产品含有 13% 棒状微粒，其中大多数有至少 20 的 L/D。从 SEM 照片确定的分散体微粒平均直径是 102 nm。凝块数量仅为 0.04 份。干燥聚合物粉末的 SSG 为 2.167.

10

### 实施例 21 和对照例 M

重复实施例 20 的聚合，所不同的是，APS 引发剂浓度是 0.04%（重量）、PPVE 添加量是 0.10 份。含有 PPVE 含量为 0.08%（摩尔）的 32.3% 固体的分散体产品含有 3% 棒状微粒。从 SEM 照片确定的球形微粒的平均直径是 85 nm。凝块数量是 0.22 份。干燥聚合物粉末的 SSG 为 2.185。用拉伸蠕变法确定的熔体粘度是  $2.4 \times 10^8 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。当该聚合中去掉 PFPE-1（对照例 M）时，凝块数量是 0.42 份，分散体产品含有不到 1% 棒状微粒，球形微粒平均直径是 185 nm。干燥聚合物粉末的 SSG 为 2.175。

15

20

### 实施例 22

重复实施例 18 的聚合，所不同的是，APS 引发剂浓度是 0.028%（重量）并在添加 TFE 之前添加 0.15 份 HFP。含有 35.8%（重量）

固体的分散体产品不含任何棒状分散体微粒。平均球形分散体粒度是 90 nm。树脂产品的 HFP 含量是 0.31%（摩尔）。干燥聚合物粉末的 SSG 为 2.154。

5

### 实施例 23

对照例 A 中所述的反应器中加入 46.2 份去矿化水，然后像对照例 A 中所述那样抽真空和用 TFE 吹扫。然后，利用该反应器中的真空吸入 1.87 份含有 4.7%（重量）TBS 和 0.59%（重量）PFPE-1 的水溶液。用另外 0.88 份去矿化水把该溶液漂洗到反应器中。将反应器密封，以 43 rpm 开始搅拌，使反应器温度提升到 103°C。在温度逐渐稳定于 103°C 之后，向反应器中缓缓添加 HFP 直至压力达到 600 psig (4.24 MPa)。然后通过添加 TFE 使压力提高到 650 psig (4.59 MPa)。然后，0.55 份新鲜制备的 3.0%（重量）APS 引发剂水溶液以 0.028 份/分钟的速度泵送 20 分钟到该反应器中，此时反应开始。以表 3 中所指出的 TFE 和引发剂溶液（3.5%（重量）APS 水溶液）添加量进行该聚合的剩余部分。

表 3

时间间隔 (分钟)	TFE 进料速度 (份/分钟)	引发剂进料速度 (份溶液/分钟)
头 80	0.028	0.012
其次 60	0.037	0.016
其次 65	0.048	0.021
其次 65	0.067	0.028
其次 55	0.087	0.036

20 在以上指出的 TFE 添加量完成之后，像对照例 A 中所述那样，使分散体从反应器中出料。该分散体含有 33.0%（重量）聚合物固体，且 RDPS 是 33 nm。像对照例 A 中所述那样从分散体中分离的聚合物的 MV 为 290 Pa·s、HFPI 为 10.5。用 DSC 未发现熔融吸热，因而 TFE/HFP 共聚物树脂是无定形的。